

STABILIZATION OF TRIMETHOXYSilANE**Publication number:** JP55072198**Publication date:** 1980-05-30**Inventor:** SUZUKI TETSUYOSHI; IMAKI SUNAO; YAMAURA
TAKAHISA**Applicant:** MITSUBISHI CHEM IND**Classification:****- international:** **C07F7/04; C07F7/00;** (IPC1-7): C07F7/04**- european:****Application number:** JP19780146344 19781127**Priority number(s):** JP19780146344 19781127**Report a data error here****Abstract of JP55072198**

PURPOSE:To suppress the formation of the unreacted methanol and to stabilize the title compound, by adding a specific organic phosphorus compound to a reaction mixture comprising trimethoxysilane (T) obtained through the reaction of silicon with methanol. **CONSTITUTION:**Silicon (S) is reacted with methanol (M) at a molar ratio of (S) to (M) of 1:1-50 in the presence of a copper catalyst and 0.001-1wt% of a trivalent organic phosphorus compound of $R_3<1>P$ or the formula $[R<1>]$ and $R<2>$ are alkyl, aryl(oxy), or alkoxy groups; n is an integer 1-4], e.g. trimethylphosphorus or bisdiphenylphosphinomethane, to form trimethoxysilane (T). **EFFECT:**Suppressed formation of tetramethoxysilane and high yield.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-72198

⑪ Int. Cl.³
C 07 F 7/04

識別記号

庁内整理番号
7329-4H

⑬ 公開 昭和55年(1980)5月30日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ トリメトキシシランの安定化方法

厚木市毛利台二丁目24番24号

⑯ 特 願 昭53-146344

⑰ 発 明 者 山浦孝久

⑱ 出 願 昭53(1978)11月27日

横浜市緑区つつじが丘5番地1

⑲ 発 明 者 鈴木哲身

⑳ 出 願 人 三菱化成工業株式会社

伊勢原市高森645番地237

東京都千代田区丸の内2丁目5

㉑ 発 明 者 今木直

番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

明 細 書

3 発明の詳細な説明

1 発明の名称

トリメトキシシランの安定化方法

2 特許請求の範囲

- (1) 銅触媒を用いて珪素とメチルアルコールとを反応させて得られるトリメトキシシランを含む反応混合物中に3価の有機リン化合物を存在させることを特徴とするトリメトキシシランの安定化方法。
- (2) 特許請求の範囲外1項記載の方法において3価の有機リン化合物が一般式 R^1_3P または $R^1_2P(OR^2)_n$ (R^1 および R^2 はアルキル基、アリール基、アルコキシ基およびアリールオキシ基から選ばれる置換基であり、複数の R^1 および R^2 はそれぞれ相互に異つていても良い。 n は1~4の整数である。) で表わされるものであることを特徴とするトリメトキシシランの安定化方法。

本発明はトリメトキシシランの安定化方法に関する。詳しくは、銅触媒の存在下に珪素とメチルアルコールとを反応させて得られるトリメトキシシランを含む反応混合物中のトリメトキシシランを安定化方法に関する。

従来、トリメトキシシランの製法として、銅触媒の存在下、100~300℃で珪素金属とメチルアルコールとを反応させ、生成するトリメトキシシランを未反応のメチルアルコールと共に系外に留出させ、さらに留出反応混合物からトリメトキシシランを蒸留分離する方法が知られている。

ところが、上記方法において、留出反応混合物を保存し、あるいは留出反応混合物からトリメトキシシランを蒸留分離するにあたり、留出反応混合物中のトリメトキシシランと未反応メタノールとが反応してテトラメトキシシランが生成し、この結果、トリメトキシシランの生成量が減少するという問題がある。

そこで、本発明者らは、上記反応混合物中のトリメトキシシランを安定化する方法について検討したところ、反応混合物中に3価の有機リン化合物を存在させることにより、トリメトキシシランと未反応メタノールとの反応を有効に抑止し、トリメトキシシランを著しく安定化し得ることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の目的は、銅触媒の存在下珪素とメチルアルコールとを反応させて得られる反応混合物中のトリメトキシシランを安定化することであり、この目的は、上記反応混合物中に3価の有機リン化合物を存在させることによつて達成される。

次に、本発明を詳細に説明する。

本発明方法においては、珪素とメチルアルコールとを銅触媒存在下気相系又は液相系で反応させてトリメトキシシランを製造する。

珪素としては、通常、純度が88~99.9%の珪素金属を200μ以下、好ましくは100μ以下の平均粒度に粉碎したものが用いられる。

- 3 -

ン類、または、^デノデカン、^デノカン、テトラデカン、オクタデカン、流動パラフィン等の脂肪族炭化水素、または、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ジトリルメタン、ベンジルトルエン、ジベンジルトルエン、ジベンジルキシレン等のアリールメタン類などが用いられる。

メチルアルコールの使用量は珪素金属1モルに対して、0.1~100倍モル、好ましくは1~50倍モルの範囲から選ばれる。

反応温度は、100~300℃の範囲で適宜選ばれる。

反応圧は、減圧、常圧、加圧いずれでもよく、好ましくは、500mmHg~2000mmHgから選ばれる。

トリメトキシシランは反応終了後または反応中連続的に系外へ留出させる。

得られる留出反応混合物中には、トリメトキシシランのほかにもノメトキシシラン、ジメトキシシラン、テトラメトキシシランおよび未反応メチルアルコール等が含まれる。

- 5 -

触媒としては、金属銅または銅化合物などの銅触媒が好適に用いられる。銅化合物としては、ハロゲン化合物、カルボン酸塩、キレート化合物、酸化物などの種々のものを用いることができ、具体的には、例えば、塩化オノ銅、塩化オノ銅、シウ化オノ銅、シウ化オノ銅、ヨウ化オノ銅、ヨウ化オノ銅、ギ酸銅、銅アセチルアセトナート、酢酸オノ銅、酢酸オノ銅、酸化オノ銅などが挙げられる。

銅触媒の使用量は珪素金属1モルに対して0.0001~0.5倍モルの範囲から選ばれる。

反応を液相系で行なう場合、珪素金属1gに対して、1ml~10gの範囲で溶媒が使用される。溶媒としては、例えば、クメン、n-ブチルベンゼン、シメン、ヘキサメチルベンゼン、トリエチルベンゼン、オクチルベンゼン、^デシルベンゼン、ジドデシルベンゼン等のアルキルベンゼン類、ナフタリン、メチルナフタリン、プロピルナフタリン、ジプロピルナフタリン、トリプロピルナフタリン等のアルキルナフタリ

- 4 -

本発明方法では、トリメトキシシランを含む反応混合物中に3価の有機リン化合物を存在させることが必要である。

3価の有機リン化合物としては、とくに一般式 R_3P または $R_3P(OH)_nPR_4$ (ここでR'およびR''は、アルキル基、アリール基、アルコキシ基およびアリールオキシ基から選ばれる置換基であり、R'およびR''はそれぞれ相互に異なつていてもよい。nは1~4の整数である。) で表わされるリン化合物が用いられる。

置換基としては、Rはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、アミル、ヘキシル等の炭素数1~10までのアルキル基、フェニル、p-トリル、o-トリル、m-トリル、ナフチル等の炭素数6~20までのアリール基、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、ブチルオキシ、アミルオキシ、ヘキシルオキシ等の炭素数1~10までのアルコキシ基およびフェノキシ、p-トリルオキシ、o-トリルオキシ、m-トリルオキシ、ナ

- 6 -

フタルオキシ等の炭素数6~20までのアリールオキシ基などが挙げられる。

一般式 R_1P で表わされるリン化合物として、具体的には、トリメチルリン、トリエチルリン、トリプロピルリン、トリブチルリン、トリヘキシルリン、トリフェニルリン、トリーポトリルリン、トリーネトリルリン、トリーオトリルリン、トリナフチルリン、メチルジフェニルリン、ジエチルフェニルリン、トリメトキシリン、トリブトキシリン、トリフェノキシリン、トリーオトリルオキシリン、トリーポトリルオキシリン、トリーナフチルオキシリン等が挙げられる。

一般式 $R_1P(OH)_2$ で表わされるリン化合物として、ビスジフェニルホスフィノメタン、ビスジフェニルホスフィノエタン、ビスジフェニルホスフィノブタン、ビスジネブチルホスフィノエタン、ビスジネブトキシホスフィノエタン、ビスジフェノキシホスフィノエタン等が挙げられる。

- 7 -

実施例 1

アルコール導入管、攪拌器および生成物留出管を有する500cc反応容器に珪素金属粉末(純度98%)100.0g、塩化チニル5.0gおよびドデシルベンゼン200ccを仕込んだ。留出管出口には冷却器を付し留出する生成トリメトキシシランおよび未反応メチルアルコール等を捕集できるようにした。

反応器を加温し、浴温が200℃に達したところで導入管よりメチルアルコールの導入を開始した。メチルアルコールの導入速度は反応中75cc/時で一定にした。

導入開始後、7.5時間経過した後の留出反応混合物の全量は544.6gであつた。

混合物中の生成量は、メチルアルコール194.3g、トリメトキシシラン286.9g、テトラメトキシシラン42.4g等であつた。

この反応混合物の1/10量を取り、これにトリフェノキシリン0.54gを添加し、室温で40時間放置したところ、トリメトキシシランの残存量

3価の有機リン化合物の添加量は、反応混合物に対して0.0001~50重量%の範囲、好ましくは、0.001~1重量%である。

トリメトキシシランを含む反応混合物中に上記(3価の有機リン化合物)を存在させるには、トリメトキシシラン生成反応後、留出する反応混合物に上記有機リン化合物を直接添加すれば良いが、原料(例えばメタノール)と共に反応系に上記有機リン化合物を添加し、あるいは、トリメトキシシラン生成反応終了後、トリメトキシシランを含む反応混合物を留出させる前に、反応混合物中に上記有機リン化合物を添加しても良い。

以上、詳細に説明したように、本発明によれば銅触媒の存在下に珪素とメチルアルコールとから得られる反応混合物中のトリメトキシシランを有効に安定化することができる。

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

- 8 -

は28.1gであり、残存率は97.9重量%であつた。

比較のため、トリフェノキシリンの添加を省略して上記留出反応混合物を、40時間放置したところトリメトキシシランの残存率は50.1重量%であつた。

実施例 2~6

実施例1と同様にして得た留出反応混合物に下記表1に示す各種有機リン化合物を添加し、これを40時間放置したのちの残存率を測定した。その結果を表1に示す。

表 1

実施例	有機リン化合物		残存率 (重量%)
	物質名	添加量	
2	トリーネブチルホスフィン	1 wt%	87%
3	トリフェニルホスフィン	1 wt%	84%
4	トリエチルホスファイト	1 wt%	91%
5	ポトリルホスファイト	1 wt%	95%
6	ビスジフェニルホスフィノエタン	1 wt%	84%

実施例 1 の方法で得られた留出反応混合物の
1/10量を取り、これにトリフェニルホスファイト
0.54g を添加した。

次いで、浴最高温度 220℃、還流比 0.1 で
20 時間これを蒸留した。

この結果得られたトリメトキシシランは 28.5g
であり、残存率は 99.3 重量%であつた。

比較のため、トリフェニルホスファイトの添
加^も省略した以外は、上記方法と同様に留出反応
混合物の蒸留を行なつたところ、トリメトキシ
シランの残存率は 52.0 重量%であつた。

出 願 人 三菱化成工業株式会社

代 理 人 弁 理 士 長 谷 川 一



ほか 1 名